

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-320906

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

C01B 31/08

(21)Application number : 08-132050

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1996

(72)Inventor : NOGUCHI MINORU

OKI NAOHIKO

KOYAMA SHIGEKI

SATO KENJI

(54) ACTIVATED CARBON FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTRODE, ITS MANUFACTURE, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide activated carbon for an electric double layer capacitor electrode including both of a part contributing to the electric conductivity and a part contributing to the electric double layer capacitance having a high electrode density and a large capacitance, and allowing improvement and an energy density per electrode weight together with its manufacturing method and an electric double layer capacitor electrode.

SOLUTION: Active carbon for an electric double layer capacitor electrode with both of a graphite structure part and a turbulent layer structure part, its manufacturing method, and an electric double layer capacitor electrode using this active carbon for the electric double layer capacitor electrode are provided. The active carbon for the electric double layer capacitor can be typically obtained by heat treatment of organic substances to be easily graphitized, preferably being obtainable by firing the organic substances to be easily graphitized at above the carbon precursor formation temperature besides not exceeding the graphitizing temperature followed by performing excitation treatment. The organic substances to be easily graphitized can be made PVC or tar.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-320906

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 12 月 12 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058			H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
C 0 1 B 31/08			C 0 1 B 31/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-132050	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 5 月 27 日	(72) 発明者	野口 実 埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本 田技術研究所内
		(72) 発明者	沖 尚彦 埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本 田技術研究所内
		(72) 発明者	小山 茂樹 埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本 田技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 千葉 剛宏 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ電極用活性炭並びにその製造方法および電気二重層コンデンサ電極

(57) 【要約】

【課題】 電気導電性に寄与する部分と電気二重層容量を受け持つ部分との両者を兼ね備え、電極密度が高く、静電容量が大きく、電極重量当たりのエネルギー密度の向上を図ることのできる電気二重層コンデンサ電極用活性炭並びにその製造方法および電気二重層コンデンサ電極を提供する。

【解決手段】 黒鉛構造部分と乱層構造部分との両者を有する電気二重層コンデンサ電極用活性炭並びにその製造方法およびこの電気二重層コンデンサ電極用活性炭を用いた電気二重層コンデンサ電極であって、電気二重層コンデンサ電極用活性炭は、典型的には易黒鉛化性有機物を熱処理して得られ、好ましくは易黒鉛化性有機物を、炭素前駆体形成温度以上かつ黒鉛化温度未満の温度で焼成した後、賦活処理を行うことにより得られる。易黒鉛化性有機物は、PVCまたはタールとすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛構造部分と乱層構造部分との両者を有することを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭。

【請求項2】請求項1記載の電気二重層コンデンサ電極用活性炭において、電子顕微鏡による明視野像で黒鉛構造部分対乱層構造部分の比率が、0.5:9.5~7:3であることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭。

【請求項3】電気二重層コンデンサ電極用活性炭を製造するに際し、易黒鉛化性有機物を熱処理することを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法。

【請求項4】請求項3記載の電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法において、易黒鉛化性有機物を、炭素前駆体形成温度以上かつ黒鉛化温度未満の炭化温度で焼成することにより熱処理した後、賦活処理を行うことを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法。

【請求項5】請求項4記載の電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法において、炭化温度が400~1500℃であることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法。

【請求項6】請求項3乃至5のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法において、易黒鉛化性有機物が、PVCまたはタールであることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭の製造方法。

【請求項7】請求項1または2記載の電気二重層コンデンサ電極用活性炭を用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ電極。

【請求項8】請求項7記載の電気二重層コンデンサ電極において、電極密度が0.6g/cc以上となる活性炭を用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ電極。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液を使用した電気二重層コンデンサの電極に用いられる活性炭並びにその製造方法およびこの活性炭を用いた電気二重層コンデンサ電極に関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性にも優れることから、電気機器のバックアップ電源、車載バッテリー等の用途に使用されている。

【0003】電気二重層コンデンサは、例えば図12に示すような構造を有し、その内部に2つの電極を備えている。これらの2つの電極がセパレータにより分離され、それぞれ陽極および陰極として作用するよう構成されている。このような電気二重層コンデンサの電極には、微細な細孔を有する活性炭が用いられている。

【0004】活性炭からなる電気二重層コンデンサの電

極には、溶媒と電解質とからなる電解液が含浸されている。図13に示すように、電解液中で溶媒和している電解質イオンが活性炭の細孔中に吸着集合することにより、電気二重層コンデンサの陽極および陰極が構成される。

【0005】このような電気二重層コンデンサにおける活性炭は、溶媒や電解質イオンが電気化学的に作用するための場を提供するものであると考えることができる。したがって、その物性や微細構造によって、電気二重層コンデンサの性能が大きく左右される。

【0006】電気二重層コンデンサの性能を向上させるためには、活性炭の微細構造を改良することが重要であるため、従来より多くの試みがなされている。初期の段階では、活性炭の比表面積を増加させることにより、吸着される電解質イオンの量を増加させ、これにより電極密度や静電容量を向上させようとする試みが主としてなされている。しかしながら、電極用活性炭の比表面積が大きい程得られるセル容量が大きいとは限らないことが明らかにされている。例えば、平塚和也等による「電気化学」vol. 59, No. 7 (1991), p. 607には、電気二重層コンデンサ用として良好な活性炭を得るためには、電解液を保持するための適度な空隙率が重要であることが示されており、比表面積のような典型的な因子以外にも、電極用活性炭としての性能の指標となる因子が幾つか存在し得ることが示唆されている。

【0007】特開平7-220985号には、透過型電子顕微鏡による画像解析法により活性炭の細孔の形状を特定すると、従来、円筒形と仮定していた細孔はスリット状か楕円状であることが開示されている。このため、水溶液電解液では水分子径の1.5~3倍の範囲のスリット幅、スリット長の細孔の電極材が有効であり、有機系電解液では電解液の溶媒和したイオンのイオン径+2Å（オングストローム）以上の細孔の電極材が大静電容量の電気二重層コンデンサに最適であることが示されている。

【0008】特開平7-302735号には、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を硬化させた後、炭化し、賦活して得られた活性炭を分極性電極材料に用いることが開示されている。この場合の賦活は、賦活後のX線解析スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Aを、炭化して得られた炭化物のX線解析スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Bで除した値A/Bが0.5以下、好ましくは0.3以下となる条件で行うことが示されている。

【0009】従来の電極用活性炭は、一般的には、例えば次のような製造方法によって製造されている。

【0010】(1) やしがらを賦活温度より低い温度で炭化した後、水蒸気、大気あるいは二酸化炭素等の酸化性ガスで賦活を行う。

【0011】(2) フェノール樹脂(カイノール繊維)を、同様に賦活温度より低い温度で炭化した後、前記したような酸化性ガスで酸化を行って賦活を行う。

【0012】(3) 前記したような材料に塩化亜鉛を混合し、塩化亜鉛の脱水作用によって賦活を行う。

【0013】(4) 前記したような材料に水酸化カリウムを重量比で1~4倍量を加え、不活性雰囲気中で熱処理して賦活を行う。

【0014】このような従来の手法で賦活を行って得た典型的な電極用活性炭は、やしがら、フェノール、石油
10 コークス等を、水蒸気、塩化亜鉛、水酸化カリウム等で賦活した活性炭であり、炭素中に孔の開いた組織となっている。すなわち、従来の典型的な電極用活性炭は、炭素中に多数の細孔が存在する乱層構造の単一組織を形成しているものである。良好な性能の電気二重層コンデンサを製造するためには、原料とする電極用活性炭は、表面積が大きく所定の細孔構造を有し、電気二重層容量を確保することのできる多孔質構造が有利であると考えられているため、電極用活性炭は、黒鉛構造部分ができる
20 だけ少なく乱層構造部分が大部分を占める単一組織が有利であると考えられている。したがって、従来の電極用活性炭は、乱層構造の単一組織のものが一般的であった。

【0015】しかしながら、このような電極用活性炭においては、炭素中に多数の細孔が存在するため、電気導電性が低い。したがって、このような活性炭を用いて電気二重層コンデンサを作成する場合は、活性炭の導電性が低いため、電極中に導電フィラーを大量に添加混合する必要が生ずる。この導電フィラーは、一般にはデンカ
30 ブラック(電気化学工業製)に代表されるファーンেসブラックである。ファーンেসブラックは電解液を非常に吸液し易く、電極の膨潤や必要以上の電解液の含浸等が生ずるため、電極性能の低下を生じさせる性質を有している。

【0016】電気二重層コンデンサ用活性炭として、電気伝導度の高いグラファイト状積層構造を有する活性炭を使用する技術が知られている。特開平7-335502号には、集電体と分極性電極よりなる電極体、セパレータ、および電解液を具備し、分極性電極が、グラファイト状積層構造を有する活性炭と結合剤の混合物よりなる電気二重層キャパシタが開示されている。活性炭は、
40 表面積 $1500\text{cm}^2/\text{g}$ 以上で、粒径が $1\sim 200\mu\text{m}$ のものをを用いることが示されている。この技術は、電気伝導度の高いグラファイト状活性炭を用いることにより、分極性電極の内部抵抗を下げ、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減することを意図したものである。しかしながら、この技術においては、電気二重層コンデンサ電極用活性炭として機能するために本来必要な乱層構造に対して十分な配慮がなされていないために、電気二重層コンデンサ電極としての基本的な性能である静電容量等が

犠牲にされる懸念がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気導電性に寄与する部分と電気二重層容量を受け持つ部分との両者を兼ね備え、電極密度が高く、静電容量が大きく、電極重量当たりのエネルギー密度の向上を図ることのできる電気二重層コンデンサ電極用活性炭並びにその製造法およびこれを用いた電気二重層コンデンサ電極を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、黒鉛構造部分と乱層構造部分との両者を有することを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用活性炭が提供される。

【0019】本発明の電気二重層コンデンサ電極用活性炭においては、電子顕微鏡による明視野像で黒鉛構造部分対乱層構造部分の比率は、 $0.5:9.5\sim 7:3$ であることが好適である。

【0020】本発明の前記電気二重層コンデンサ電極用活性炭は、易黒鉛化性有機物を熱処理してなるものとする。

【0021】好適な実施の形態では、前記電気二重層コンデンサ電極用活性炭は、易黒鉛化性有機物を、炭素前駆体形成温度以上かつ黒鉛化温度未満の炭化温度で焼成することにより熱処理した後、賦活処理を行ってなるものとする。

【0022】さらに好適な実施の形態では、前記炭化温度は $400\sim 1500^\circ\text{C}$ とするが、前記炭化温度は $400\sim 1000^\circ\text{C}$ とすればより好ましく、 $500\sim 900^\circ\text{C}$ とすればより一層好ましい。

【0023】なお、前記炭化温度を $400\sim 1000^\circ\text{C}$ とすると、電子顕微鏡による明視野像で前記黒鉛構造部分対乱層構造部分の比率は $1:9\sim 4:6$ となり、これら両者の間には相関関係が認められる。

【0024】一層好適な実施の形態では、前記電気二重層コンデンサ電極用活性炭においては、易黒鉛化性有機物は、PVCまたはタールとする。

【0025】更に本発明によれば、前記したいずれかの電気二重層コンデンサ電極用活性炭を用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ電極が提供される。

【0026】この場合、前記電気二重層コンデンサ電極において、電極密度が 0.6g/cc 以上となる活性炭を用いると好ましい。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の活性炭は、活性炭粒子中に、電気二重層容量を受け持つ多孔質部分と、高い導電性を示す黒鉛構造部分とが渾然一体となっていることを特徴とする。すなわち、本発明の活性炭は、活性炭粒子中に黒鉛構造の炭素を導入したものであり、エネルギーを蓄積する活性炭構造と導電性の高い黒鉛構造とが、1つの粒子の中で混在した状態で存在している。この黒鉛

構造の炭素の導入により、多孔質部分を維持しながら、活性炭自体の導電性の向上を図ることができる。導電性を受け持つ部分と静電容量を受け持つ部分との比率は、最終的に作製されるコンデンサの用途により決定される。パワーを指向するコンデンサでは、導電性の部分を多くし、容量を指向するコンデンサでは、静電容量部分を多くするのが好適である。この比率は、例えば、活性炭の原料となる有機物の熱処理温度を変える等の手段によって適宜変化させることができる。

【0028】このような構造を有する活性炭は、電極密度が高く、導電フィラーの添加量を非常に少なくするか、または不要にすることができる。

【0029】ここで、「易黒鉛化性有機物」という用語は、黒鉛化が容易な有機化合物を包括的に指称するために使用するものとする。黒鉛化が容易とは、比較的低温の焼成処理によって黒鉛構造が形成されることを意味する。比較的低温とは、例えば、約800℃以下とすることができる。黒鉛構造の形成は、例えば、X線回折パターンにおいて2θが25°付近に明白なピークを持つことにより確認することができる。

【0030】また、「炭素前駆体形成温度」とは、熱重量分析における重量減少開始温度を指称するものとする。なお、有機物が常温で固体である場合は、炭素前駆体形成温度は、その有機物の融点と実質的に等しいものとなる。

【0031】一般に有機物を熱処理すると、温度の上昇と共に炭化が進行する。この過程は、熱処理温度の上昇と共に有機物が最終的に黒鉛へと変化して行く状態変化または構造変化の過程であり、熱処理による焼成温度に応じて、幾つかの段階に分類することができる。すなわち、有機物を加熱して行くと、第1段階として500℃付近までの内に、主として芳香族構造を主体とする構造に集約される。この段階では、加熱前の元の有機物の構造を直接反映した構造が形成されており、このような意味において、加熱前の元の有機物の構造の「記憶」が十分に残っているといえることができる。また、この段階では、構成元素には炭素以外の元素も含まれている。加熱温度を更に上昇させると、この段階の構造を基礎として、その構造の「記憶」をなお残しながら、1500℃付近で炭素のみからなる物質に移行する。加熱温度を更に上昇させると、2500℃以上の段階で、全面的な黒鉛構造へと収斂する。よって「黒鉛化温度」とは、このような有機物の黒鉛化の過程における、1500℃付近で移行する段階への移行が開始される温度を意味するものであり、本発明で言及する場合には、実質的には1500℃未満の温度とすることができる。有機物の炭化過程の詳細については、例えば、「炭素繊維」（近代編集社）を参照することができる。

【0032】ここで、「炭化」という用語は、広義には炭素化を意味し、熱処理温度の上昇と共に有機物が最終

的に黒鉛へと変化して行く状態変化または構造変化を総称するために使用するものとする。炭化の結果としてどのような生成物が得られるかは、使用する原料の性質や処理条件等に依存する。また、「炭化温度」という用語は、炭化または有機物が最終的に黒鉛へと変化して行く状態変化または構造変化をもたらすための処理温度を意味するものとする。

【0033】なお、本明細書中では、前記した「黒鉛化温度」を境界とする状態変化または構造変化の前段階の、より低温での状態変化または構造変化が起こる境界温度を指称するために、「炭素化温度」という用語を使用する場合がある。このような文脈において使用した場合、この用語は、有機化合物が、加熱焼成に際して、全面的な黒鉛化へと向かう一連の状態変化または構造変化における初期の変化を受ける温度を示す。焼成の効果が大きい温度範囲は、この温度域である。本発明では、炭素化温度は、実質的には400～1500℃とすることができる。

【0034】本発明の電気二重層コンデンサ電極用活性炭は、好ましくは以下に順次説明するような手法に基づいた製造方法によって製造することができる。

【0035】基本的には、本発明の電極用活性炭は、積層構造（黒鉛構造）と乱層構造とが渾然一体となった炭素を調製した後に、賦活を行うことにより製造する。積層構造部分では賦活が進行し難く、この部分が導電性を受け持つ部分となる。乱層構造部分では賦活が進行し、この部分が電気二重層容量を受け持つ部分となる。

【0036】まず、本発明の活性炭を製造する際に使用する原料について説明する。本発明の活性炭の原料としては、黒鉛化が容易な易黒鉛化性有機物が好適である。易黒鉛化性有機化合物を使用することにより、本発明の電極用活性炭を容易に得ることができる。易黒鉛化性有機物を使用する場合は、基本的には、黒鉛化の際に黒鉛化触媒を添加する必要はないが、黒鉛化触媒を添加して反応を促進することも勿論可能である。このような易黒鉛化性有機化合物として、芳香族化合物であるタール、メソフェイスピッチ、ポリイミド等を例示することができる。脂肪族化合物であるPVC、PAN等を例示することができる。なお、易黒鉛化性有機化合物として使用し得るポリイミドは、典型的には緊張下で炭化して易黒鉛化性となる種類のものである。好ましくはポリイミドフィルムを緊張下（伸展した状態）で使用する実施の形態が例示される。

【0037】黒鉛化が困難な難黒鉛化性有機物を使用して本発明の電極用活性炭を製造することもできる。難黒鉛化性有機化合物は、黒鉛化の際に黒鉛化触媒を添加することにより、本発明の活性炭を得ることのできるものと、黒鉛化の際に黒鉛化触媒を添加しても、本発明の活性炭を得ることのできないものとに分類される。黒鉛化の際に黒鉛化触媒を添加することにより本発明の活性炭

を得ることのできる難黒鉛化合物として、芳香族化合物であるフルフリルアルコール、ポリカーボネート等を例示することができ、脂肪族化合物であるエポキシ樹脂、P V D F等を例示することができる。黒鉛化の際に黒鉛化触媒を添加しても本発明の活性炭を得ることのできない難黒鉛化合物として、芳香族化合物であるセルロース、フェノール樹脂等を例示することができ、脂肪族化合物であるポリビニルアルコール、ナイロン、ポリプロピレン等を例示することができる。

【0038】このような原料を使用し、本発明の電気二重層コンデンサ電極用活性炭を、具体的には次のような手順によって製造することができる。

【0039】(1) 石油コークス、石炭コークス等の固相経由の易黒鉛化性原料を、一部黒鉛構造が生じる温度で熱処理した後に、水蒸気賦活、アルカリ賦活を行う。このような原料の典型的な黒鉛化温度は500～800℃である。

【0040】部分的黒鉛構造形成のための熱処理は、非酸化性雰囲気下、例えばN₂ 気流下のような条件下で、通常は400～1000℃、好ましくは500～800℃、更に好ましくは500～700℃の温度で行う。処理時間は、通常は24時間以下、好ましくは1～10時間、更に好ましくは2～5時間とする。他の処理条件は、使用する原料および製造する電極用活性炭の種類等に応じて適宜定めることができる。

【0041】水蒸気賦活は、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、水蒸気賦活は次のようにして行う。すなわち、純水を入れた洗気ビンを室温～100℃、好ましくは80℃に保ち、これに窒素ガスを流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスで賦活を行う。具体的には、800～1000℃、好ましくは900℃までは窒素気流下で昇温し、所定温度に到達した時点で、窒素／水蒸気混合ガスを用いて5分～10時間賦活を行う。

【0042】アルカリ賦活の場合も、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、アルカリ賦活は次のようにして行う。すなわち、炭素／アルカリ(KOH、NaOH、LiOH、好ましくはKOH)重量比で、1～4、好ましくは1.4～2.5、更に好ましくは1.5～2.3の比率で混合し、これを窒素気流下、600～1000℃、好ましくは700～950℃、更に好ましくは800～940℃の温度範囲に保持する。保持する時間は20時間以下、好ましくは2～10時間、更に好ましくは3～7時間とする。

【0043】(2) P V C、石油タール、石炭タール等の液相経由の易黒鉛化性原料を、一部黒鉛構造が生じる温度で熱処理した後に、水蒸気賦活、アルカリ賦活を行う。このような原料の典型的な黒鉛化温度は500～800℃である。一例として、例えばP V Cは、160℃の融点および500℃の黒鉛化温度を有する。

【0044】部分的黒鉛構造形成のための熱処理は、非酸化性雰囲気下、例えばN₂ 気流下のような条件下で、通常は400～1000℃、好ましくは500～800℃、更に好ましくは500～700℃の温度で行う。処理時間は、通常は24時間以下、好ましくは1～10時間、更に好ましくは2～5時間とする。他の処理条件は、使用する原料および製造する電極用活性炭の種類等に応じて適宜定めることができる。

【0045】水蒸気賦活は、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、水蒸気賦活は次のようにして行う。すなわち、純水を入れた洗気ビンを室温～100℃、好ましくは80℃に保ち、これに窒素ガスを流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスで賦活を行う。具体的には、800～1000℃、好ましくは900℃までは窒素気流下で昇温し、所定温度に到達した時点で、窒素／水蒸気混合ガスを用いて5分～10時間賦活を行う。

【0046】アルカリ賦活の場合も、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、アルカリ賦活は次のようにして行う。すなわち、炭素／アルカリ(KOH、NaOH、LiOH、好ましくはKOH)重量比で、1～4、好ましくは1.4～2.5、更に好ましくは1.5～2.3の比率で混合し、これを窒素気流下、600～1000℃、好ましくは700～950℃、更に好ましくは800～940℃の温度範囲に保持する。保持する時間は20時間以下、好ましくは2～10時間、更に好ましくは3～7時間とする。

【0047】(3) 脂肪族樹脂、フルフリルアルコール、ポリカーボネート等の液相経由の炭素原料に、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、ケイ素等の化合物からなる黒鉛化触媒を加え、一部黒鉛構造が生じる温度で熱処理した後に、水蒸気賦活、アルカリ賦活を行う。

【0048】部分的黒鉛構造形成のための熱処理は、非酸化性雰囲気下、例えばN₂ 気流下のような条件下で、通常は400～1000℃、好ましくは500～800℃、更に好ましくは500～700℃の温度で行う。処理時間は、通常は24時間以下、好ましくは1～10時間、更に好ましくは2～5時間とする。他の処理条件は、使用する原料および製造する電極用活性炭の種類等に応じて適宜定めることができる。

【0049】水蒸気賦活は、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、水蒸気賦活は次のようにして行う。すなわち、純水を入れた洗気ビンを室温～100℃、好ましくは80℃に保ち、これに窒素ガスを流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスで賦活を行う。具体的には、800～1000℃、好ましくは900℃までは窒素気流下で昇温し、所定温度に到達した時点で、窒素／水蒸気混合ガスを用いて5分～10時間賦活を行う。

【0050】アルカリ賦活の場合も、通常の方法により

行うことができる。好適な実施の形態では、アルカリ賦活は次のようにして行う。すなわち、炭素／アルカリ（ KOH 、 NaOH 、 LiOH 、好ましくは KOH ）重量比で、1～4、好ましくは1.4～2.5、更に好ましくは1.5～2.3の比率で混合し、これを窒素気流下、600～1000℃、好ましくは700～950℃、更に好ましくは800～940℃の温度範囲に保持する。保持する時間は20時間以下、好ましくは2～10時間、更に好ましくは3～7時間とする。

【0051】(4) アセチレン、ベンゼン等の気相経由の炭素原料に、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、ケイ素等の化合物からなる黒鉛化触媒を加え、一部黒鉛構造が生じる温度で熱処理した後に、水蒸気賦活、アルカリ賦活を行う。

【0052】部分的黒鉛構造形成のための熱処理は、非酸化性雰囲気下、例えば N_2 気流下のような条件下で、通常は400～1000℃、好ましくは500～800℃、更に好ましくは500～700℃の温度で行う。処理時間は、通常は24時間以下、好ましくは1～10時間、更に好ましくは2～5時間とする。他の処理条件は、使用する原料および製造する電極用活性炭の種類等に応じて適宜定めることができる。

【0053】水蒸気賦活は、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、水蒸気賦活は次のようにして行う。すなわち、純水を入れた洗気ビンを室温～100℃、好ましくは80℃に保ち、これに窒素ガスを流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスで賦活を行う。具体的には、800～1000℃、好ましくは900℃までは窒素気流下で昇温し、所定温度に到達した時点で、窒素／水蒸気混合ガスを用いて5分～10時間賦活を行

う。【0054】アルカリ賦活の場合も、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、アルカリ賦活は次のようにして行う。すなわち、炭素／アルカリ（ KOH 、 NaOH 、 LiOH 、好ましくは KOH ）重量比で、1～4、好ましくは1.4～2.5、更に好ましくは1.5～2.3の比率で混合し、これを窒素気流下、600～1000℃、好ましくは700～950℃、更に好ましくは800～940℃の温度範囲に保持する。保持する時間は20時間以下、好ましくは2～10時間、更に好ましくは3～7時間とする。

【0055】以上のようにして調製した活性炭に対し、洗浄および酸中和のような通常の後処理を施して、本発明の電気二重層コンデンサ電極用活性炭を得ることができる。得られた電極用活性炭を用いて、通常の方法により電気二重層コンデンサ電極を作製することができる。

【0056】本発明の電極用活性炭中において黒鉛構造部分と乱層構造部分とが共存している状態は、例えば後記の実施例で詳細に説明するように、電極用活性炭のX線回折パターンを測定し、黒鉛構造に基づく特徴的な回

折線を観察することにより特定することができる。

【0057】コンデンサの性能の指標である電極密度は、例えばマイクロメータを用いて、見かけの密度を測定することにより求めることができる。また、静電容量は、所定の電解液を用いて所定の電流で充放電を繰り返し、その放電エネルギーから求めることができる。他の性能評価は常法に従って行うことができる。

【0058】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0059】実施例1

石油タール（芳香族易黒鉛化性有機物、炭素化温度400℃）を600℃で2時間炭化した後、遊星式ボールミル（Frich 製）で1時間粉碎した。これを300メッシュの篩で分級して炭素粉末を得た。これに重量比で2倍の水酸化カリウムを加え、乳鉢中で良く混合した。これを高純度アルミナるつぼに入れ、窒素気流下に900℃または800℃で5時間熱処理して賦活を行った。冷却後、水洗い、塩酸中和を繰り返して水酸化カリウムを除去した。このようにして活性炭粉末を得た。

【0060】この活性炭に重量比でテフロン7Jを10%、デンカブラックを9%加え、圧粉成型によりφ20mm、100mgで1枚の電極とした。電極密度は、この状態でマイクロメータを用いて見かけの密度を測定し、電極密度とした。電解液は、1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4\text{PC}$ を用い、充電電圧2.3V、充電電流5mAで充放電を繰り返し、その放電エネルギーから静電容量を求めた。電極密度および静電容量の測定結果を表1および表2に示す。

【0061】図1に、測定したX線回折パターンを示す。600℃での炭化による黒鉛構造に基づく回折線が、25.0付近に認められる。800℃での賦活後はこの回折線は弱くなるが、900℃で賦活した場合は、回折線の強度は増加した。このようなX線回折パターンは、賦活反応と黒鉛化反応とが同時に進行していることを示している。

【0062】実施例2

原料をPVC（脂肪族易黒鉛化性有機物、炭素前駆体形成温度160℃、炭素化温度400℃）とした以外は実施例1と同様の方法で活性炭を作製し、同様の方法で電極密度および静電容量を測定した。電極密度および静電容量の測定結果を表1および表2に示す。

【0063】図2に、測定したX線回折パターンを示す。600℃での炭化による黒鉛構造に基づく回折線が、25.0付近に認められる。800℃での賦活後はこの回折線は弱くなるが、900℃で賦活した場合は、回折線の強度は増加した。このようなX線回折パターンは、賦活反応と黒鉛化反応とが同時に進行していることを示している。

【0064】得られた活性炭の透過型電子顕微鏡（TEM）像を図4に示す。図中の矢印で示されるように、不規則に出現する黒色の強い部分は、黒鉛性の構造を示している。

【0065】更に、X線回折パターン、比表面積、電極密度、および静電容量に対する炭化温度の影響を検討するために、次の実験を行った。

【0066】原料をPVCとした以外は実施例1と同様の方法で活性炭を作製した。ただし、炭化温度を375～1000℃の間で変化させ、賦活温度を900℃として、X線回折パターン、比表面積、電極密度、および静電容量に対する炭化温度の影響を調べた。X線回折パターン、電極密度、および静電容量は、実施例1と同様の方法で測定した。比表面積は、BETの1点吸着法で測定した。

【0067】図6および7に、測定したX線回折パターンを示す。炭化温度が上昇するにつれて、25.0付近に認められる黒鉛構造に基づく回折線の強度が増加した。この傾向は賦活後においても同様であった。

【0068】図8～11に、比表面積、電極密度、および静電容量に対する炭化温度の影響を示す。これらの総合的な性能を勘案すると、本発明による電気二重層コンデンサ電極用活性炭を製造する場合は、炭化温度、すなわち黒鉛化の程度に最適な範囲があることが分かる。

【0069】比較例1

【表1】
原料を変えた活性炭の特性（900℃）

	炭化収率	賦活収率	電極密度	2.3V		4V	
	(%)	(%)	(g/cc)	F/g	F/cc	F/g	F/cc
実施例1	22.6	77.6	0.611	27.6	16.8	34.8	21.3
実施例2	17.1	56.0	0.766	35.8	27.4	40.0	30.7
比較例1	30.7	71.3	0.427	35.0	16.7	36.6	17.5
比較例2	61.5	66.4	0.413	38.3	15.8	39.7	16.4
比較例3	28.7	63.8	0.470	37.4	17.6	37.6	17.7
比較例4	70.2	64.9	0.427	37.2	15.9	39.4	16.8
比較例5	17.5	62.5	0.432	36.7	15.9	39.0	16.8
比較例6	37.1	68.4	0.432	32.3	14.1	35.0	15.3

40

【0074】

原料をPVDC（脂肪族難黒鉛化性有機物）とした以外は実施例1と同様の方法で活性炭を作製し、同様の方法で電極密度および静電容量を測定した。電極密度および静電容量の測定結果を表1および表2に示す。

【0070】図3に、測定したX線回折パターンを示す。600℃での炭化による黒鉛構造に基づく回折線は、25.0付近に認められない。800℃、900℃で賦活を行っても、回折線は現れなかった。

【0071】得られた活性炭の透過型電子顕微鏡（TEM）像を図5に示す。図4に認められたような、黒鉛性の構造を示す不規則に出現する黒色の強い部分は観察されなかった。

【0072】比較例2～6

原料をフェノール（芳香族難黒鉛化性有機物、比較例2）、CMC（芳香族難黒鉛化性有機物、比較例3）、ポリイミド（芳香族難黒鉛化性有機物、比較例4）、ポリカ（芳香族難黒鉛化性有機物、比較例5）、またはPVDF（脂肪族難黒鉛化性有機物、比較例6）、とした以外は実施例1と同様の方法で活性炭を作製し、同様の方法で電極密度および静電容量を測定した。電極密度および静電容量の測定結果を表1および表2に示す。なお、比較例4で使用したポリイミド非緊張下（非伸展状態）で使用した。

【0073】

【表1】

原料を変えた活性炭の特性（900℃）

	炭化収率	賦活収率	電極密度	2.3V		4V	
	(%)	(%)	(g/cc)	F/g	F/cc	F/g	F/cc
実施例1	22.6	77.6	0.611	27.6	16.8	34.8	21.3
実施例2	17.1	56.0	0.766	35.8	27.4	40.0	30.7
比較例1	30.7	71.3	0.427	35.0	16.7	36.6	17.5
比較例2	61.5	66.4	0.413	38.3	15.8	39.7	16.4
比較例3	28.7	63.8	0.470	37.4	17.6	37.6	17.7
比較例4	70.2	64.9	0.427	37.2	15.9	39.4	16.8
比較例5	17.5	62.5	0.432	36.7	15.9	39.0	16.8
比較例6	37.1	68.4	0.432	32.3	14.1	35.0	15.3

【表2】

原料を変えた活性炭の特性 (800℃)

	炭化収率 (%)	賦活収率 (%)	電極密度 (g/cc)	2. 3 V		4 V	
				F/g	F/cc	F/g	F/cc
実施例 1	22.6	80.2	0.679	35.4	24.0	36.4	24.7
実施例 2	17.1	71.8	0.855	29.9	25.6	34.7	29.7
比較例 1	30.7	67.3	0.470	41.4	19.4	38.5	18.1
比較例 2	61.5	78.0	0.552	41.4	22.9	37.7	20.8
比較例 3	28.7	60.9	0.529	43.3	22.9	35.8	19.0
比較例 4	70.2	65.2	0.459	43.5	20.0	40.6	18.6
比較例 5	17.5	76.7	0.534	41.8	22.3	38.1	20.3
比較例 6	37.1	60.1	0.417	38.2	15.9	37.7	15.7

【0075】実施例3

PVCを原料とし、600℃で5時間炭化した。これをKOH/C-2で、930℃で4時間賦活を行った。この活性炭に重量比でテフロン7Jを10%加え、圧粉成型により、φ20mm、100mgの電極を作製した。

同様に重量比でテフロン7Jを10%、デンカブラックを10%加え、圧粉成型により、φ20mm、100mgの電極を作製した。

【0076】得られた電極の性能を表3に示す。

【0077】比較例7

PVDC樹脂を原料とし、600℃で2時間炭化した。これをKOH/C-2で、800℃で5時間賦活を行っ

た。この活性炭に重量比でテフロン7Jを10%加え、圧粉成型により、φ20mm、100mgの電極を作製した。同様に重量比でテフロン7Jを10%、デンカブラックを10%加え、圧粉成型により、φ20mm、100mgの電極を作製した。

【0078】得られた電極の性能を表3に示す。表3から明らかなように、本発明の活性炭を用いて作製した電極は、容積当たりの静電容量が大きく、かつ低い内部抵抗を有する優れたものである。

【0079】

【表3】

本発明を用いた電極特性 (2. 3 Vで測定)

	導電フィラー 添加量 (wt%)	電極密度 (g/cc)	静電容量		ESR (Ω・F)
			(F/g)	(F/cc)	
実施例 3	0	0.793	37.8	30.0	48.3
	10	0.828	35.2	29.1	24.2
比較例 7	0	0.427	37.3	15.9	150
	10	0.470	33.1	15.6	60.2

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、電気導電性に寄与する部分と電気二重層容量を受け持つ部分との両者を兼ね備え、電極密度が高く、静電容量が大きく、電極重量当たりのエネルギー密度の向上を図ることのできる電気二重層コンデンサ電極用活性炭並びにその製造方法およびこれを用いた電気二重層コンデンサ電極が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】タールを原料とする活性炭のX線回折パターンを示す図である。

【図2】PVCを原料とする活性炭のX線回折パターンを示す図である。

【図3】PVDCを原料とする活性炭のX線回折パターンを示す図である。

【図4】実施例2の活性炭のTEM像を示す図である。

【図5】比較例1の活性炭のTEM像を示す図である。

【図6】炭化温度を375～600℃として調製した活性炭のX線回折パターンを示す図である。

【図7】炭化温度を600～1000℃として調製した活性炭のX線回折パターンを示す図である。

【図8】炭化温度と賦活後の比表面積との関係を示す図である。

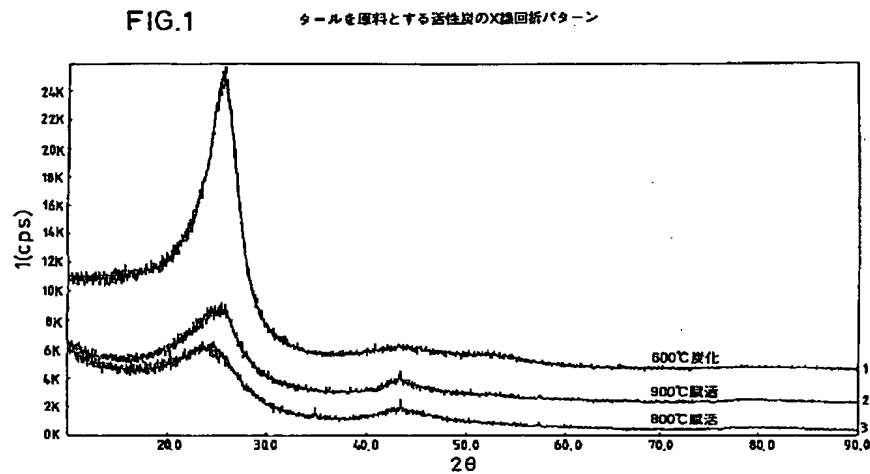
【図9】炭化温度と電極密度との関係を示す図である。

【図10】充電電圧2.3Vにおける炭化温度と活性炭

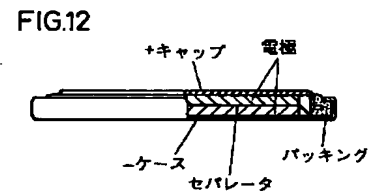
重量当たりの静電容量との関係、および炭化温度と活性炭容積当たりの静電容量との関係を示す図である。

【図11】充電電圧3.5Vにおける炭化温度と活性炭重量当たりの静電容量との関係、および炭化温度と活性炭容積当たりの静電容量との関係を示す図である。

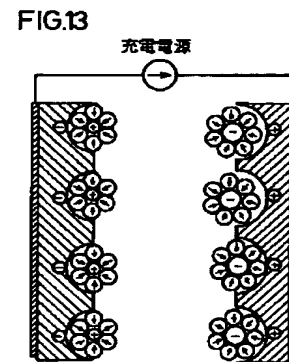
【図1】



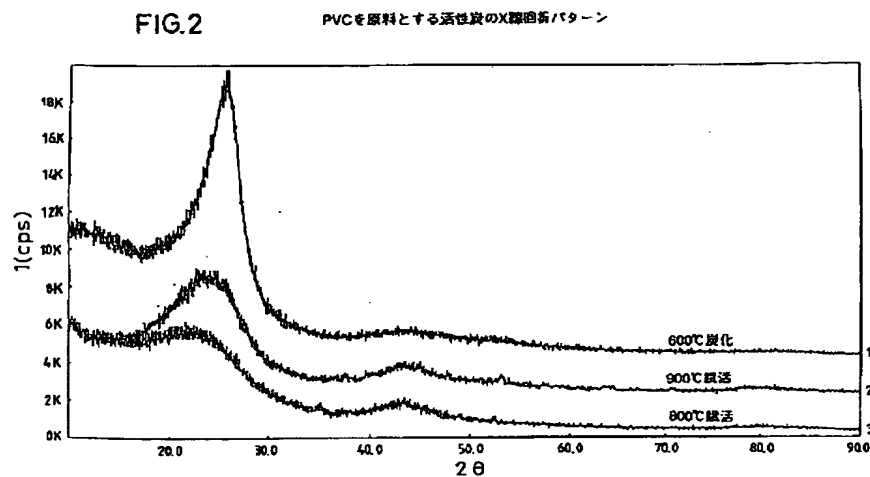
【図12】



【図13】



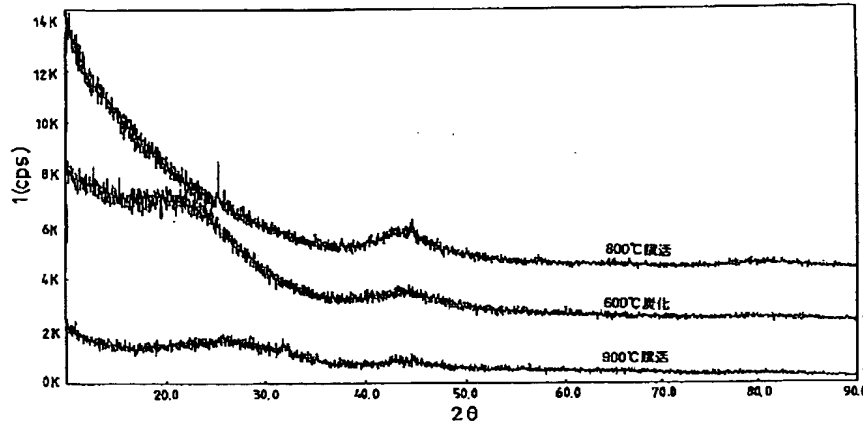
【図2】



【図3】

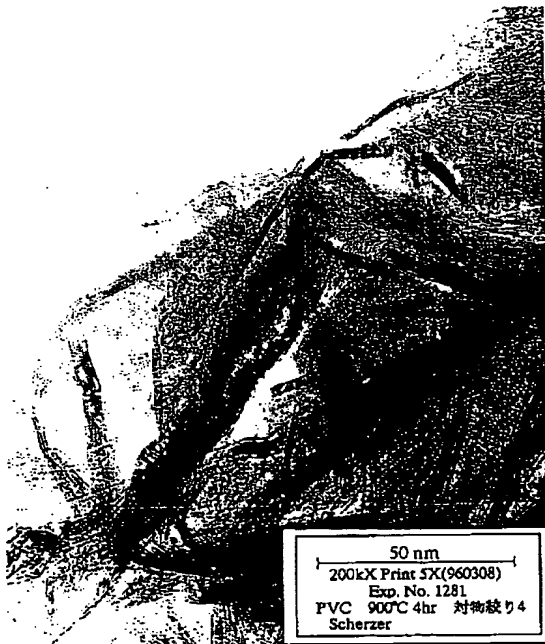
FIG.3

PVDCを原料とする活性炭のX線回折パターン



【図4】

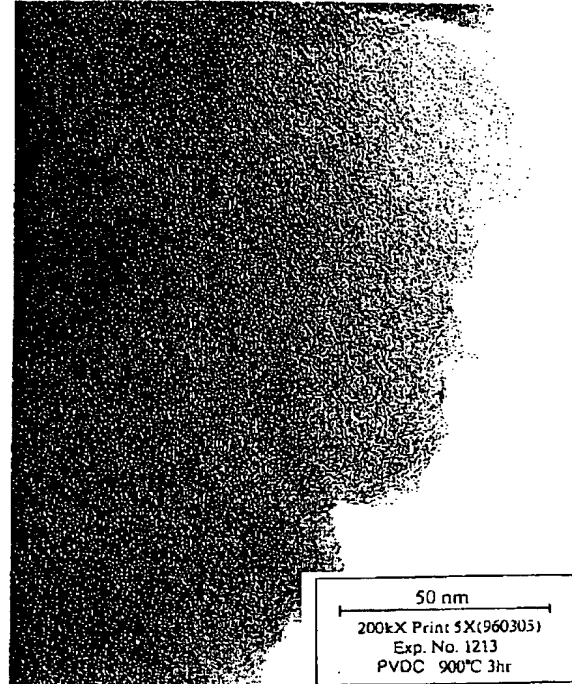
FIG.4



実施例2の活性炭のTEM像

【図5】

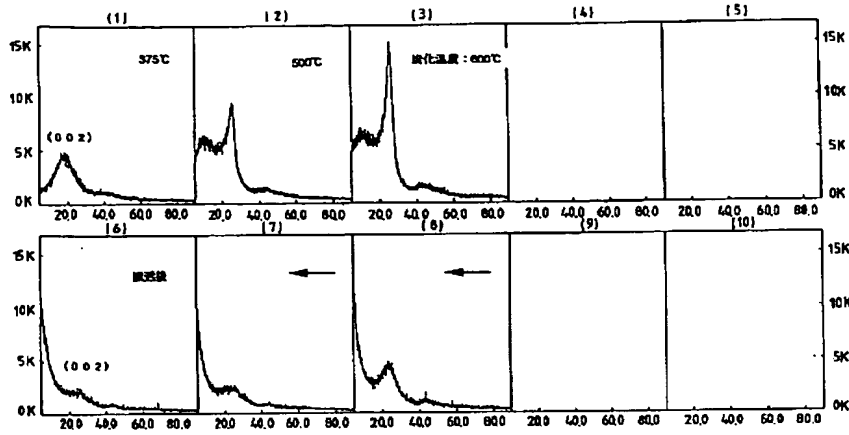
FIG.5



比較例1の活性炭のTEM像

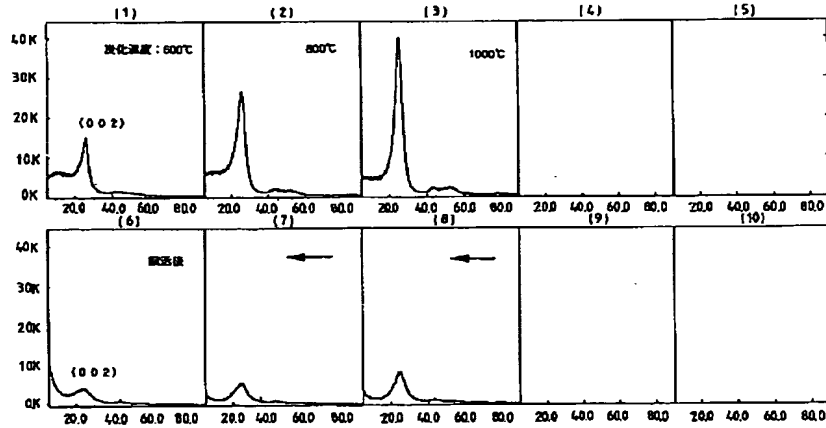
【図6】

FIG.6



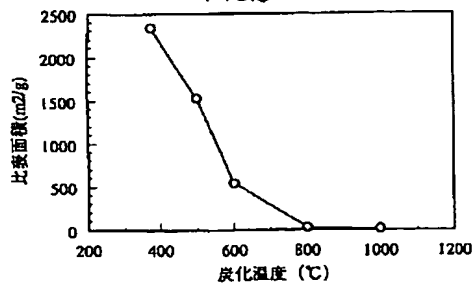
【図7】

FIG.7



【図8】

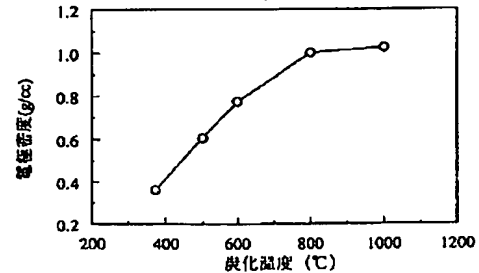
FIG.8



炭化温度と賦活後の比表面積の関係

【図9】

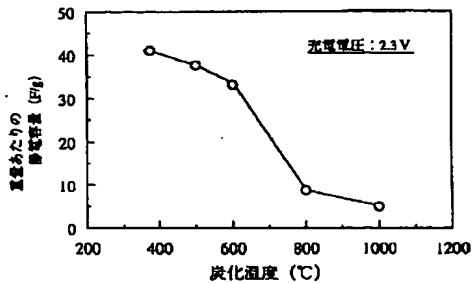
FIG.9



炭化温度と電極密度の関係

【図10】

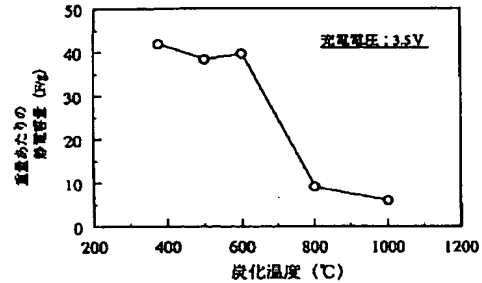
FIG.10



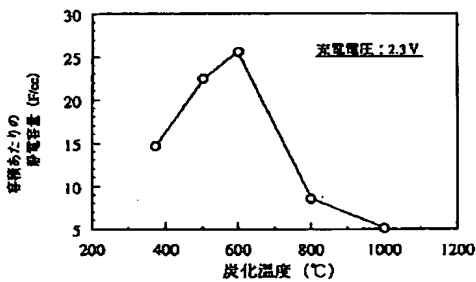
炭化温度と活性炭重量あたりの静電容量の関係

【図11】

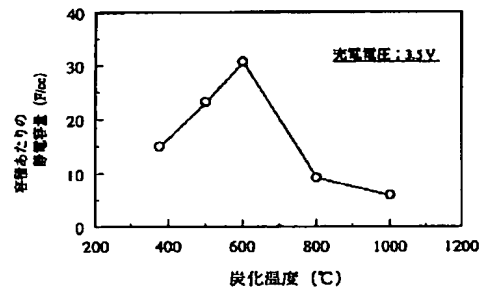
FIG.11



炭化温度と活性炭重量あたりの静電容量の関係 2



炭化温度と活性炭容量あたりの静電容量の関係



炭化温度と活性炭容量あたりの静電容量の関係 2

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健児
 埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本
 田技術研究所内